

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-224452

(43) 公開日 平成8年(1996)9月3日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 71/82 71/56	5 1 0		B 0 1 D 71/82 71/56	5 1 0

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平7-244418	(71) 出願人	000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(22) 出願日	平成7年(1995)9月22日	(72) 発明者	廣瀬 雅彦 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平6-319718	(72) 発明者	伊藤 弘喜 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
(32) 優先日	平6(1994)12月22日	(72) 発明者	小原 知海 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 池内 寛幸 (外1名)

(54) 【発明の名称】 高透過性複合逆浸透膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 多孔性支持体上に、2つ以上の反応性のアミノ基を有する化合物を有する溶液Aを被覆し、多官能性酸ハロゲン化物を含む溶液Bを上記溶液A層と接触させ、架橋反応させて架橋ポリアミド系スキン層を形成して複合逆浸透膜を製造する方法において、溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2} の物質を前記架橋反応の場に存在させることにより、高塩阻止率と高水透過性を並存する複合逆浸透膜を提供する。

【解決手段】 溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2} の物質として、アルコール類及びエーテル類から選ばれる少なくとも一つを用いる。例えばm-フェニレンジアミンを含む水溶液を溶液Aとして、多孔性ポリスルホン支持膜に接触させて、次いでトリメシン酸クロライドと、t-ブタノールを含むヘキサン溶液を溶液Bとして接触させ、架橋反応させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔性支持体上に、2つ以上の反応性のアミノ基を有する化合物を有する溶液Aを被覆する工程、及び多官能性酸ハロゲン化物を含む溶液Bを上記溶液A層と接触させる工程を含む手段により、架橋反応させて架橋ポリアミド系スキン層を形成して複合逆浸透膜を製造する方法において、溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2} の物質を前記架橋反応の場に存在させることを特徴とする高透過性複合逆浸透膜の製造方法。

【請求項2】 溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2} の物質が、アルコール類及びエーテル類から選ばれる少なくとも一つである請求項1に記載の高透過性複合逆浸透膜の製造方法。

【請求項3】 溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2} の物質を、溶液B及び溶液Aから選ばれる少なくとも一つの溶液に添加する請求項1に記載の高透過性複合逆浸透膜の製造方法。

【請求項4】 溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2} の物質を、溶液Aと溶液Bが接触する工程前の多孔性支持体中含浸させる請求項1に記載の高透過性複合逆浸透膜の製造方法。

【請求項5】 溶液Aと溶液Bを接触させて架橋反応させる工程の温度が、 $30 \sim 90^\circ\text{C}$ である請求項3または4に記載の高透過性複合逆浸透膜の製造方法。

【請求項6】 溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2} の物質のガス雰囲気中で、溶液Aと溶液Bを接触させて架橋反応させる請求項1に記載の高透過性複合逆浸透膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液状混合物の成分を選択的に分離するための複合逆浸透膜の製造方法に関し、詳しくは、多孔性支持体上にポリアミドを主成分とする薄膜を備えた高塩阻止率と高透過性を併せ有する複合逆浸透膜の製造方法に関する。

【0002】かかる複合逆浸透膜は、超純水の製造、海水またはかん水の脱塩等に好適であり、また染色排水や電着塗料排水等の公害発生原因である汚れ等から、その中に含まれる汚染源あるいは有効物質を除去回収し、排水のクローズ化に寄与することができる。又、食品用途等で有効成分の濃縮等にも用いることができる。

【0003】

【従来の技術】従来より、非対称逆浸透膜とは構造の異なる逆浸透膜として、多孔性支持体上に異質的に選択分離性を有する薄膜を形成してなる複合逆浸透膜が知られている。

【0004】現在、かかる複合逆浸透膜として、多官能芳香族アミンと多官能芳香族酸ハロゲン化物との界面重合によって得られるポリアミドからなる薄膜であって、

支持体上に形成されたものが多く提案されている（例えば、特開昭55-147106号、特開昭62-121603号、特開昭63-218208号、特開平2-187135号等）。また、多官能芳香族アミンと多官能脂環式酸ハロゲン化物との界面重合によって得られるポリアミドからなる薄膜が、支持体上に形成されたものも提案されている（例えば、特開昭61-42308号等）。

【0005】

- 10 【発明が解決しようとする課題】上記複合逆浸透膜は、高い脱塩性能及び水透過性を有するが、さらに高い脱塩性能を維持したまま水透過性を向上させることが、効率面などの点から望まれている。これらの要求に対し、各種添加剤などが提案されている（例えば、特開昭63-12310号等）が、まだ現在の複合逆浸透膜では不十分であり、さらに高い水透過性を有する複合逆浸透膜が求められている。

【0006】本発明は、高塩阻止率と高水透過性を併せ有する複合逆浸透膜の製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

- 20 【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明の高透過性複合逆浸透膜の製造方法は、多孔性支持体上に、2つ以上の反応性のアミノ基を有する化合物を有する溶液Aを被覆する工程、及び多官能性酸ハロゲン化物を含む溶液Bを上記溶液A層と接触させる工程を含む手段により、架橋反応させて架橋ポリアミド系スキン層を形成して複合逆浸透膜を製造する方法において、溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2} の物質を前記架橋反応の場に存在させることを特徴とする。

【0008】前記構成においては、溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2} の物質が、アルコール類及びエーテル類から選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。

【0009】また前記構成においては、溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2} の物質を、溶液B及び溶液Aから選ばれる少なくとも一つの溶液に添加することが好ましい。

- 40 【0010】また前記構成においては、溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2} の物質を、溶液Aと溶液Bが接触する工程前の多孔性支持体中含浸させることが好ましい。

【0011】また前記構成においては、溶液Aと溶液Bを接触させて架橋反応させる工程の温度が、 $30 \sim 90^\circ\text{C}$ であることが好ましい。また前記構成においては、溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2} の物質のガス雰囲気中で、溶液Aと溶液Bを接触させて架橋反応させることが好ましい。

- 50 【0012】本発明において、各溶液の溶解度パラメー

ターとは、液体のモル蒸発熱を $\Delta H/\text{mol}$ 、モル体積を $V/\text{cm}^3/\text{mol}$ とすると、 $(\Delta H/V)^{1/2}$ (cal/cm^3)^{1/2}で定義される量をいう。

【0013】前記した本発明の構成によれば、多孔性支持体上に、2つ以上の反応性のアミノ基を有する化合物を有する溶液Aを被覆する工程、及び多官能性酸ハロゲン化物を含む溶液Bを上記溶液A層と接触させる工程を含む手段により、架橋反応させて架橋ポリアミド系スキン層を形成して複合逆浸透膜を製造する方法において、溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2}の物質を前記架橋反応の場に存在させることにより、高塩阻止率と高水透過性を並存する複合逆浸透膜が実現できる。

【0014】前記において、溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2}の物質が、アルコール類及びエーテル類から選ばれる少なくとも一つであると、さらに高塩阻止率と高水透過性を達成できるので好ましい。

【0015】また前記においては、溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2}の物質を、溶液B及び溶液Aから選ばれる少なくとも一つの溶液に添加すると、さらに高透過流動化が達成できる。溶液Aに溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2}の物質を添加する場合、その好ましい添加量は10～50重量%である。10重量%未満では透過流速を上げる効果は不十分であり、50重量%を越えると阻止率が低下する傾向となる。また溶液Bに溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2}の物質を添加する場合、その好ましい添加量は0.001～10重量%である。0.001重量%未満では透過流速を上げる効果は不十分であり、10重量%を越えると阻止率が低下する傾向となる。

【0016】また前記において、溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2}の物質を、溶液Aと溶液Bが接触する工程前の多孔性支持体中含浸させると、さらに高塩阻止率と高水透過性を達成できるので好ましい。多孔性支持体に前記溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2}の物質を含浸させる方法としては、たとえば浸漬、塗布、噴霧等の方法が採用できる。また含浸は架橋反応前または架橋反応中であれば任意のときに行うことができる。

【0017】また前記においては、溶液Aと溶液Bを接触させて架橋反応させる工程の温度が、 $30 \sim 90^\circ\text{C}$ であるという好ましい例によれば、さらに高透過流動化が達成できる。さらに好ましい温度は $30 \sim 60^\circ\text{C}$ である。

【0018】また前記において、溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2}の物質のガス雰囲気中で、溶液Aと溶液Bを接触させて架橋反応させると、さらに高塩阻止率と高水透過性、及び高透過流動化が達成できる。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明においては、多官能性酸ハ

ロゲン化物と2つ以上の反応性のアミノ基を有する化合物との界面重縮合反応の場に溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2}の物質を存在させる。好ましくは、溶解度パラメーターが $8 \sim 13$ (cal/cm^3)^{1/2}の物質である。かかる溶解度パラメーターが 8 (cal/cm^3)^{1/2}未満の物質の場合は、存在させてもあまり水透過性を上げる効果は無く、一方溶解度パラメーターが 14 (cal/cm^3)^{1/2}を越える物質の場合は、溶液Bと混合されにくい。

【0020】また、溶液Bに添加する例においては、溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2}の化合物の添加量は、0.001～10重量%、好ましくは0.005～5重量%である。添加量が0.001重量%未満の場合は、あまり水透過性を上げる効果は無く、一方10重量%を越える場合は、界面膜が良好に形成されにくい。

【0021】本発明で存在させる化合物は、溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2}の化合物であれば特に限定されず、例えばアルコール類、エーテル類、ケトン類、エステル類、ハロゲン化炭化水素類、含硫黄化合物類などが挙げられる。

【0022】かかるアルコール類としては、例えば、エタノール、プロパノール、ブタノール、ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、t-アミルアルコール、イソアミルアルコール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、ウンデカノール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、シクロヘキサノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ネオペンチルグリコール、t-ブタノール、ベンジルアルコール、4-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-2-ブタノール、ペンチルアルコール、アリルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等が挙げられる。

【0023】またエーテル類としては例えば、アニソール、エチルイソアミルエーテル、エチル-t-ブチルエーテル、エチルベンジルエーテル、クラウンエーテル、クレジルメチルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン、ジグリシジルエーテル、シネオール、ジフェニルエーテル、ジブチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジベンジルエーテル、ジメチルエーテル、テトラヒドロピラン、テトラヒドロフラン、トリオキサン、ジクロロエチルエーテル、ブチルフェニルエーテル、フラン、メチル-t-ブチルエーテル、モノジクロロジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエ

ーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレンクロロヒドリン等が挙げられる。

【0024】またケトン類としては例えば、エチルブチルケトン、ジアセトンアルコール、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、メチルシクロヘキサノン等が挙げられる。

【0025】またエステル類としては例えば、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸イソアミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル等が挙げられる。またハロゲン化炭化水素類としては例えば、アリルクロライド、塩化アミル、ジクロロメタン、ジクロロエタン等が挙げられる。

【0026】また含硫黄化合物類としては例えば、ジメチルスルホキシド、スルホラン、チオラン等が挙げられる。これらの中でも特にアルコール類、エーテル類が好ましい。これらの化合物は単独でまたは複数で存在させることができる。

【0027】本発明で溶液Aに含まれるアミン成分は、2つ以上の反応性のアミノ基を有する多官能アミンであれば特に限定されず、芳香族、脂肪族、または脂環式が多官能アミンが挙げられる。かかる芳香族多官能アミンとしては、例えば、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1,3,5-トリアミノベンゼン、1,2,4-トリアミノベンゼン、3,5-ジアミノ安息香酸、2,4-ジアミノトルエン、2,4-ジアミノアニソール、アミドール、キシリレンジアミン等が挙げられる。また脂肪族多官能アミンとしては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリス(2-アミノエチル)アミン等が挙げられる。また、脂環式多官能アミンとしては、例えば、1,3-ジアミノシクロヘキサンの、1,2-ジアミノシクロヘキサンの、1,4-ジアミノシクロヘキサンの、ピペラジンの、2,5-ジメチルピペラジンの、4-アミノメチルピペラジン等が挙げられる。これらのアミンは、単独として用いられてもよく、混合物として用いられてもよい。

【0028】また本発明で溶液Bに含まれる多官能性酸ハロゲン化物は、特に限定されず、芳香族、脂肪族、脂環式等の多官能性酸ハロゲン化物が挙げられる。かかる芳香族多官能性酸ハロゲン化物としては、例えば、トリメシン酸クロライド、テレフタル酸クロライド、イソフタル酸クロライド、ピフェニルジカルボン酸クロライド、ナフタレンジカルボン酸ジクロライド、ベンゼントリスルホン酸クロライド、ベンゼンジスルホン酸クロライド、クロロスルホンルベンゼンジカルボン酸クロライド等が挙げられる。

【0029】また脂肪族多官能性酸ハロゲン化物として

は、例えば、プロパントリカルボン酸クロライド、ブタントリカルボン酸クロライド、ペンタントリカルボン酸クロライド、グルタリルハライド、アジポイルハライド等が挙げられる。

【0030】また脂環式多官能性酸ハロゲン化物としては、例えば、シクロプロパントリカルボン酸クロライド、シクロブタンテトラカルボン酸クロライド、シクロペンタントリカルボン酸クロライド、シクロペンタンテトラカルボン酸クロライド、シクロヘキサントリカルボン酸クロライド、テトラヒドロフランテトラカルボン酸クロライド、シクロペンタンジカルボン酸クロライド、シクロブタンジカルボン酸クロライド、シクロヘキサンジカルボン酸クロライド、テトラヒドロフランジカルボン酸クロライド等が挙げられる。

【0031】本発明においては、前記アミン成分と、上記酸ハライド成分とを、界面重合させることにより、多孔性支持体上に架橋ポリアミドを主成分とする薄膜が形成された複合逆浸透膜が得られる。

【0032】本発明において上記薄膜を支持する多孔性支持体は、薄膜を支持し得る物であれば特に限定されず、例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンのようなポリアリールエーテルスルホン、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデンなど種々のものを挙げることができるが、特に、化学的、機械的、熱的に安定である点から、ポリスルホン、ポリアリールエーテルスルホンからなる多孔性支持膜が好ましく用いられる。かかる多孔性支持体は、通常、約25~125 μ m、好ましくは約40~75 μ mの厚みを有するが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0033】より詳細には、多孔性支持体上に、前記アミン成分を含有する溶液Aからなる第1の層を形成し、次いで前記酸ハライド成分を含有する溶液Bからなる層を上記第1の層上に形成し、界面重合を行って、架橋ポリアミドからなる薄膜を多孔性支持体上に形成させることによって得ることができる。

【0034】多官能アミンを含有する溶液Aは、製膜を容易にし、または得られる複合逆浸透膜の性能を向上させるために、さらに、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸等の重合体や、ソルビトール、グリセリン等のような多価アルコールを少量含有させることもできる。

【0035】また、特開平2-187135号公報に記載のアミン塩、例えばテトラアルキルアンモニウムハライドやトリアルキルアミンと有機酸とによる塩等も、製膜を容易にする、アミン溶液の支持体への吸収性を良くする、縮合反応を促進する等の点で好適に用いられる。

【0036】また、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等の界面活性剤を含有させることもできる。これらの界面活性剤は、多官能アミンを含有する溶液Aの多孔性

支持体への濡れ性を改善するのに効果がある。

【0037】さらに、上記界面での重縮合反応を促進するために、界面反応にて生成するハロゲン化水素を除去し得る水酸化ナトリウムやリン酸三ナトリウムを用い、あるいは触媒として、アシル化触媒等を用いることも有益である。また、透過流束を高める為、溶液Aにも溶解度パラメーターが $8 \sim 14 \text{ (cal/cm}^2\text{)}^{1/2}$ の化合物を添加することができる。

【0038】上記酸ハライドを含有する溶液B及び多官能アミンを含有する溶液Aにおいて、酸ハライド及び多官能アミンの濃度は、特に限定されるものではないが、酸ハライドは、通常 $0.01 \sim 5$ 重量%、好ましくは $0.05 \sim 1$ 重量%であり、多官能アミンは、通常 $0.1 \sim 10$ 重量%、好ましくは $0.5 \sim 5$ 重量%である。

【0039】このようにして、多孔性支持体上に多官能アミンを含有する溶液Aを被覆し、次いでその上に多官能酸ハライド化合物を含有する溶液Bを被覆した後、それぞれ余分の溶液を除去し、次いで、通常約 $20 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは約 $70 \sim 130^\circ\text{C}$ で、約 $1 \sim 10$ 分間、好ましくは約 $2 \sim 8$ 分間加熱乾燥して、架橋ポリアミドからなる水透過性の薄膜を形成させる。この薄膜は、その厚さが、通常約 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ 、好ましくは約 $0.15 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲にある。

【0040】また本発明の複合逆浸透膜の製造方法において、特公昭63-36803号公報に記載されているように、次亜塩素酸等による塩素処理を行って塩阻止性能をさらに向上させることもできる。

【0041】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0042】（実施例1）*m*-フェニレンジアミンを2.0重量%、ラウリル硫酸ナトリウムを0.15重量

%、トリエチルアミンを2.0重量%、カンファースルホン酸を4.0重量%を含有した水溶液を溶液Aとして、多孔性ポリスルホン支持膜に接触させて、余分の溶液Aを除去して支持膜上に上記溶液Aの層を形成した。

【0043】次いで、かかる支持膜の表面に、トリメシン酸クロライドを0.20重量%、*t*-ブタノールを0.5重量%を含むヘキサン溶液を溶液Bとして接触させ、その後 120°C の熱風乾燥機の中で3分間保持して、支持膜上に重合体薄膜を形成させ、複合逆浸透膜を得た。

【0044】得られた複合逆浸透膜の性能は、 1500 ppm の塩化ナトリウムを含む $\text{pH} 6.5$ の食塩水を、 15 kgf/cm^2 の圧力で評価したところ、透過液電導度による塩阻止率は99.4%、透過流束は $1.1 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{日})$ であった。その結果を表1に示す。

【0045】（比較例1～2）実施例1において、*t*-ブタノールを0及び20重量%に変える以外は、実施例1と同様にして複合逆浸透膜を得た。その結果を表1に示す。

【0046】（実施例2～5）実施例1において、溶液Aにイソプロピルアルコール20重量%を加え、溶液Bの*t*-ブタノールをイソプロピルアルコールに変え、その添加量を0～0.3重量%に変える以外は、実施例1と同様にして複合逆浸透膜を得た。その結果を表1に示す。

【0047】（実施例6～12、比較例3）実施例1において、溶液Aのトリメシン酸クロライドを0.15重量%に、溶液Bの*t*-ブタノールを各種エーテルに変え、その添加量を0.1重量%に変える以外は、実施例1と同様にして複合逆浸透膜を得た。その結果を表1に示す。

【0048】

【表1】

10

20

30

	溶液 A	溶液 B		1500ppm NaCl水溶液	
	添加物 [重量%]	添加物 [重量%]	トリメシ ン酸クロ ライド [重量%]	塩 阻止率 [%]	透過 流束 [$\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{日})$]
実施例 1	無し	イソプロピルアルコール 0.5	0.2	99.4	1.1
比較例 1	無し	イソプロピルアルコール 0	0.2	99.7	0.7
比較例 2	無し	イソプロピルアルコール 20	0.2	16	17
実施例 2	イソプロピルアルコール 20	イソプロピルアルコール 0	0.2	99.7	1.5
実施例 3	イソプロピルアルコール 20	イソプロピルアルコール 0.1	0.2	99.5	1.9
実施例 4	イソプロピルアルコール 20	イソプロピルアルコール 0.2	0.2	99.5	1.9
実施例 5	イソプロピルアルコール 20	イソプロピルアルコール 0.3	0.2	99.5	1.6
実施例 6	無し	エチレングリコールモノエチル 0.1	0.15	99.7	1.5
実施例 7	無し	エチレングリコールモノエチル 0.1	0.15	99.3	1.8
実施例 8	無し	ジエチレングリコールモノエチル 0.1	0.15	99.7	1.3
実施例 9	無し	ジエチレングリコールモノエチル 0.1	0.15	99.7	1.3
実施例 10	無し	ジエチレングリコールジエチル 0.1	0.15	99.7	1.4
実施例 11	無し	ジエチレングリコールジエチル 0.1	0.15	99.7	1.4
実施例 12	無し	ジエチレングリコールジエチル 0.1	0.15	99.7	1.2
比較例 3	無し	添加物無し	0.15	99.7	1.0

【0049】（実施例13）多孔性ポリスルホン支持膜をイソプロピルアルコール20重量%水溶液に10分間浸漬した。その後、m-フェニレンジアミンを2.0重量%、ラウリル硫酸ナトリウムを0.15重量%、トリエチルアミンを2.0重量%、カンファースルホン酸を4.0重量%を含有した水溶液を溶液Aとして、イソプロピルアルコール水溶液に浸漬した多孔性ポリスルホン支持膜に接触させて、余分の溶液Aを除去して支持膜上に上記溶液Aの層を形成した。

【0050】次いで、かかる支持膜の表面に、トリメシ
ン酸クロライドを0.20重量%を含むヘキサン溶液を溶液Bとして接触させ、その後120℃の熱風乾燥機の中で3分間保持して、支持膜上に重合体薄膜を形成させ、複合逆浸透膜を得た。

【0051】得られた複合逆浸透膜の性能は、1500ppmの塩化ナトリウムを含むpH6.5の食塩水を、15kgf/cm²の圧力で評価したところ、透過液電導度による塩阻止率は99.6%、透過流束は1.4m

l / (m² · 日)であった。その結果を表2に示す。

【0052】（比較例4）実施例13において、多孔性ポリスルホン支持膜をイソプロピルアルコールを含まない水に浸漬に変える以外は、実施例13と同様にして複合逆浸透膜を得た。その結果を表2に示す。

【0053】（実施例14～15）実施例13において、多孔性ポリスルホン支持膜のイソプロピルアルコール水溶液浸漬処理を、イソプロピルアルコール20重量%水溶液の布塗布、スプレー塗布に変える以外は、実施例13と同様にして複合逆浸透膜を得た。その結果を表2に示す。

【0054】（実施例16）実施例14においてイソプロピルアルコール水溶液をエチレングリコールモノエチルエーテル10重量%水溶液に布塗布に変える以外は、実施例14と同様にして複合逆浸透膜を得た。その結果を表2に示す。

【0055】

【表2】

	多孔性支持体処理		1500ppm NaCl水溶液	
	処理水溶液 [重量%]	処理方法	塩阻止率 [%]	透過流束 [$\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{日})$]
実施例13	イソプロピルアルコール 20	浸漬	99.6	1.4
比較例 4	無(水のみ)	浸漬	99.7	0.7
実施例14	イソプロピルアルコール 20	布塗布	99.6	1.3
実施例15	イソプロピルアルコール 20	スプレー塗布	99.6	1.4
実施例16	エチレングリコールモノエチルエーテル 10	布塗布	99.5	1.2

【0056】(実施例17) m-フェニレンジアミンを2.0重量%、ラウリル硫酸ナトリウムを0.15重量%、トリエチルアミンを2.0重量%、カンファースルホン酸を4.0重量%、イソプロピルアルコールを20重量%を含有した水溶液を溶液Aとして、多孔性ポリスルホン支持膜に接触させて、余分の溶液Aを除去して支持膜上に上記溶液Aの層を形成した。

【0057】次いで、かかる支持膜の表面に、トリメシン酸クロライドを0.15重量%を含むIP1016 (出光石油化学(株)製イソパラフィン系炭化水素油) 溶液を溶液Bとして調整し、40℃に加熱した。その40℃に保持したまま溶液Aと接触させ、その後120℃の熱風乾燥機の中で3分間保持して、支持膜上に重合体薄膜を形成させ、複合逆浸透膜を得た。

* 【0058】得られた複合逆浸透膜の性能は、1500ppmの塩化ナトリウムを含むpH6.5の食塩水を、 $15\text{kgf}/\text{cm}^2$ の圧力で評価したところ、透過液電導度による塩阻止率は99.7%、透過流束は $1.7\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{日})$ であった。その結果を表3に示す。

【0059】(実施例18~20) 実施例17において、溶液Bの温度を変える以外は、実施例17と同様にして複合逆浸透膜を得た。その結果を表3に示す。

【0060】(比較例5~6) 実施例17において、溶液Aにイソプロピルアルコールを0重量% (不使用) とし、溶液Bの温度を変える以外は、実施例17と同様にして複合逆浸透膜を得た。その結果を表3に示す。

【0061】

【表3】

	溶液A 添加物 [重量%]	溶液B 温度 [℃]	1500ppm NaCl水溶液	
			塩阻止率 [%]	透過流束 [$\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{日})$]
実施例17	イソプロピルアルコール 20	40	99.7	1.7
実施例18	イソプロピルアルコール 20	20	99.7	1.4
実施例19	イソプロピルアルコール 20	50	99.5	1.6
実施例20	イソプロピルアルコール 20	60	99.5	1.6
比較例 5	無し	20	99.6	0.9
比較例 6	無し	50	99.7	0.9

【0062】(実施例21) m-フェニレンジアミンを2.0重量%、ラウリル硫酸ナトリウムを0.15重量%、トリエチルアミンを2.0重量%、カンファースルホン酸を4.0重量%を含有した水溶液を溶液Aとして、多孔性ポリスルホン支持膜に数秒間接触させて、余分の溶液Aを除去して支持膜上に上記溶液Aの層を形成した。

【0063】次いで、イソプロピルアルコールを加熱して、イソプロピルアルコール蒸気を発生させ、その雰囲気下で、かかる支持膜の表面に、トリメシン酸クロライドを0.20重量%を含むヘキサン溶液を溶液Bとして接触させ、その後120℃の熱風乾燥機の中で3分間保

持して、支持膜上に重合体薄膜を形成させ、複合逆浸透膜を得た。

【0064】得られた複合逆浸透膜の性能は、1500ppmの塩化ナトリウムを含むpH6.5の食塩水を、 $15\text{kgf}/\text{cm}^2$ の圧力で評価したところ、透過液電導度による塩阻止率は99.6%、透過流束は $1.0\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{日})$ であった。

【0065】(比較例7) 実施例21において、イソプロピルアルコール雰囲気下にしない以外は、実施例21と同様にして複合逆浸透膜を得た。実施例21と同様評価したところ、得られた複合逆浸透膜の性能は、塩阻止率は99.7%、透過流束は $0.7(\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日})$

であった。

【0066】

【発明の効果】以上説明した通り本発明方法は、多孔性支持体上に、2つ以上の反応性のアミノ基を有する化合物を有する溶液Aを被覆する工程、及び多官能性酸ハロゲン化物を含む溶液Bを上記溶液A層と接触させる工程を含む手段により、架橋反応させて架橋ポリアミド系スキン層を形成して複合逆浸透膜を製造する方法において、溶解度パラメーターが $8 \sim 14 \text{ (cal/cm}^2\text{)}^{1/2}$ の

物質を前記架橋反応の場に存在させることにより、高塩阻止率と高水透過性を並存する複合逆浸透膜を提供できる。

【0067】また本発明により得られる複合逆浸透膜は、高塩阻止率と高透過性を併せ有し、比較的低圧で実用性のある脱塩を可能にする複合逆浸透膜が実現でき、例えば、かん水、海水等の脱塩による淡水化や、半導体の製造に必要とされる超純水の製造等に好適に用いることができる。